

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-142146

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/39		7370-2 J		
A 6 1 B 5/08		8932-4 C		
G 0 1 N 21/35	Z	7370-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-331382

(22)出願日 平成3年(1991)11月20日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 田井 秀男

東京都豊島区東池袋1-48-6-806

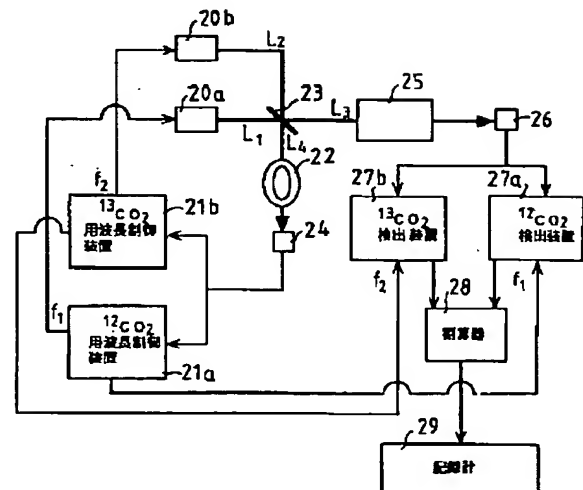
(74)代理人 弁理士 鈴木 弘男

(54)【発明の名称】 ガス測定装置

(57)【要約】

【目的】 半導体レーザを用いて2種類のガスの濃度比を測定するガス装置において、冷却機構を用いずに簡潔な構成で濃度比を短時間に正確に測定すること。

【構成】 異なる周波数で変調された2つのレーザ光がビームスプリッタ23で混合され二酸化炭素 $^{12}\text{C}\text{O}_2$ とその同位体である二酸化炭素 $^{13}\text{C}\text{O}_2$ とが封入された参照用セル22を透過した後光検出器24で受光され、参照用ガスの吸収波長に対応したレーザ光の発振波長が、 $^{12}\text{C}\text{O}_2$ 用波長制御装置21aと $^{13}\text{C}\text{O}_2$ 用波長制御装置21bでそれぞれ安定化されるとともに、混合されたレーザ光が測定用セル25内の濃度比を測定すべき2種類のガスを含むガスを透過した後光検出器26で受光し、 $^{12}\text{C}\text{O}_2$ 検出装置27aで $^{12}\text{C}\text{O}_2$ の濃度を検出し $^{13}\text{C}\text{O}_2$ 検出装置27bで $^{13}\text{C}\text{O}_2$ の濃度を検出し、割算器28により $^{13}\text{C}\text{O}_2$ の濃度を $^{12}\text{C}\text{O}_2$ の濃度と $^{12}\text{C}\text{O}_2$ の濃度との和で割り算して濃度比を求める。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発振波長および変調周波数が異なる2つの半導体レーザと、該半導体レーザから射出されるレーザ光を混合する混合手段と、濃度比を測定すべき2種類のガスを含むガスを一時的に収容する測定用セルと、前記2種類のガスと同一種類のガスが封入された参照用セルと、前記混合手段により混合され該参照用セルを透過したレーザ光を受光する第1の受光手段と、該第1の受光手段の出力から前記変調周波数に等しい周波数成分を検出し、該周波数成分に基づいて前記各半導体レーザの波長をそれぞれ安定化する波長安定化手段と、前記混合手段により混合された後前記測定用セルを透過したレーザ光を受光する第2の受光手段と、該第2の受光手段の出力から前記2種類のガスの濃度を検出する2つの検出装置と、該2つの検出装置の出力の一方の値を該2つの検出装置の出力の値の和で割り算することにより濃度比を算出する割算器とを備えたことを特徴とするガス測定装置。

【請求項2】 濃度比を測定しようとする2種類のガスが二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ と二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ であり、前記2つの半導体レーザの発振波長が二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収波長と、二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収波長にそれぞれ等しいことを特徴とする請求項1に記載のガス測定装置。

【請求項3】 前記混合手段がビームスプリッタであることを特徴とする請求項1に記載のガス測定装置。

【請求項4】 前記混合手段がファイバカップラであることを特徴とする請求項1に記載のガス測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体レーザ素子を用いて2種類のガスの濃度比を測定するガス測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 胃炎の原因の主なものにストレスとバクテリアが知られている。バクテリアが原因の場合には抗生物質の投与が効果的であるので、そのため患者にバクテリアが存在するか否かを確認する必要がある。この種のバクテリアはある種の尿素 $^{12}\text{CO}(\text{NH}_2)$ を分解して二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ を排出する性質があるので、患者にトレーサとして炭素 ^{13}C の同位体である炭素 ^{13}C を含む尿素 $^{13}\text{CO}(\text{NH}_2)$ を投与し、患者から排出される呼吸中の二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ を検出すればよい。

【0003】 一方、大気中には濃度比（二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度を二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ の濃度と二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度との和で割り算した値）が約0.011となるような二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ が含まれているので、胃炎患者の体内にバクテリアが存在しない場合には、患者から排出される呼吸中にはこの大気中の二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ のみが含まれているだけであるからその濃度比は約

0.01であるが、患者の体内にバクテリアが存在する場合には、呼吸中には大気中に含まれる二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ に加えてバクテリアが排出する二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ が含まれるため濃度比が約0.011から約0.015～0.02に増加する。そこでバクテリアの有無を検出するためには二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度を二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ の濃度と二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度との和で割り算して求めればよい。

【0004】 従来異なる2種類のガスの濃度比を測定する装置としては赤外線分光器が知られており、図2はその一例の概略構成図である。

【0005】 図において赤外線分光器1は、二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ とその二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ を検出する $^{13}\text{CO}_2$ アナライザ2と、データ処理を行なうデータプロセッサ3と、時間に対する二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度変化と二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ の濃度変化とを同時にグラフとして記録する2ペン記録計4とで構成されている。

【0006】 $^{13}\text{CO}_2$ アナライザ2は、赤外線を出射する光源5と、光源5からの赤外線を反射する反射鏡6と、患者の呼吸を吸気口Aから取り入れて排気口Bから排気する試料セル7と、比較対照するためのガスを封入する対照セル8と、入射した光の反射と通過とを交互に行なうセクタ鏡9と、モノクロメータ10と、PbSe（セレン化鉛）検知器11と、増幅器12およびサンプルホールド回路13からなる自動利得調整機構14と、対数変換器15とで構成されている。モノクロメータ10は、スリット16と、コリメータ鏡17と、回折格子18と、チョッパ19とで構成されており、1本の光線を2つに分光する。

【0007】 光源5を出た光は反射鏡6により2分され試料セル7と対照セル8とを通り、セクタ鏡9によって交互にモノクロメータ10に入り、 $^{12}\text{CO}_2$ 、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収波長に分光され検知器11に入射される。検知器11から出力される検知信号は対照セル8を通過する光の強度が一定になるよう自動利得調整機構12により自動利得制御され対数変換器13に入力される。対数変換器15の出力はデータプロセッサ3により補正され2ペン記録計4にプリントされる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、このような赤外線分光器では、検知器11の感度に温度依存性があるため、ドライアイス—エチルアルコールを冷媒とする冷却機構を用いて -72°C に冷却しなければならないので、装置が複雑になる上、大型化してしまう。また、2種類のガスの濃度を2ペン記録計4の記録紙に別々に記録し、操作者がそれを見て判断する場合、濃度比が分かりにくいので時間がかかるという問題点がある。

【0009】 本発明は、上記の点にかんがみてなされたものであり、その目的は、半導体レーザを用いて2種類のガスの濃度比を検出する装置において、冷却機構を用

いずら簡潔な構成で2種類のガスの濃度比を短時間に正確に測定する測定装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的は、本発明によると、発振波長および変調周波数が異なる2つの半導体レーザと、半導体レーザから出射されるレーザ光を混合する混合手段と、濃度比を測定すべき2種類のガスを含むガスを一時的に収容する測定用セルと、2種類のガスと同一種類のガスが封入された参照用セルと、混合手段により混合され参照用セルを透過したレーザ光を受光する第1の受光手段と、第1の受光手段の出力から変調周波数に等しい周波数成分を検出し、周波数成分に基づいて各半導体レーザの波長をそれぞれ安定化する波長安定化手段と、混合手段により混合された後測定用セルを透過したレーザ光を受光する第2の受光手段と、第2の受光手段の出力から2種類のガスの濃度を検出する2つの検出装置と、2つの検出装置の出力の一方の値を2つの検出装置の出力の値の和で割り算することにより濃度比を算出する割算器とを備えたガス測定装置によって達成される。

【0011】

【作用】本発明によると、発振波長および変調周波数が異なる2つの半導体レーザから出射するレーザ光を混合し、濃度比を測定すべき2種類のガスと同一種類のガスが封入された参照用セルを透過したレーザ光を第1の受光手段により受光し、第1の受光手段の出力から前記変調周波数に等しい周波数成分を検出し、変調周波数成分に基づいて各半導体レーザの波長をそれぞれ安定化し、混合手段により混合された後濃度比を測定すべき2種類のガスを含むガスを一時的に収容された測定用セルを透過したレーザ光を第2の受光手段により受光し、第2の受光手段の出力から2種類のガスの濃度を2つの検出装置により検出し、2つの検出装置の出力の一方の値を2つの検出装置の出力の値の和で割り算することにより濃度比を算出する。

【0012】

【実施例】以下本発明を図面に基づいて説明する。

【0013】図1は本発明によるガス測定装置の一実施例の概略構成図であり、ここでは胃炎患者の呼気から二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ と、その同位体である二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ との濃度比を測定してその変化からバクテリアの有無を判定する装置に適用したものを例示する。

【0014】図示したガス測定装置は、2個の半導体レーザ素子20a、20bと、半導体レーザ素子20aの発振波長を安定化するとともに周波数 f_1 で変調する $^{12}\text{CO}_2$ 用波長制御装置21aと、半導体レーザ素子20bの発振波長を安定化するとともに周波数 f_2 で変調する $^{13}\text{CO}_2$ 用波長制御装置21bと、二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ とこの同位体である二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ との混合ガスが封入された参照用セル22と、各半導体レーザ素子2

0a、20bから出射される変調されたレーザ光を混合するビームスプリッタ23と、ビームスプリッタ23から出力され参照用セル22を透過したレーザ光を受光し電気信号に変換する第1の受光手段としての光検出器24と、炭素 ^{12}C の同位体である炭素 ^{13}C を含む尿素 $^{13}\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を投与した患者の呼気（未知濃度の二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ を含む）が一時的に収容される測定用セル25と、ビームスプリッタ23から出力され測定用セル25を通過するレーザ光を受光して電気信号に変換する第2の受光手段としての光検出器26と、光検出器26から出力される電気信号と $^{12}\text{CO}_2$ 用波長制御装置21aから出力される周波数 f_1 の信号とから $^{12}\text{CO}_2$ の濃度を検出する $^{12}\text{CO}_2$ 検出装置27aと、光検出器26から出力される電気信号と $^{13}\text{CO}_2$ 用波長制御装置21bから出力される周波数 f_2 の信号とから二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ の濃度を検出する $^{13}\text{CO}_2$ 検出装置27bと、 $^{13}\text{CO}_2$ 検出装置27bの出力（濃度）を $^{12}\text{CO}_2$ 検出装置27bの出力（濃度）と $^{12}\text{CO}_2$ 検出装置27aの出力（濃度）との和で割り算する割算器28と、割算器28の値を記録する記録計29とで構成されている。

【0015】半導体レーザ素子20a、20bは、素子自体の温度が高くなると発振波長が長くなり、温度が低くなると発振波長が短くなる特性を有しており、半導体レーザ素子20a、20bには図示しないペルチェ素子が熱伝導板を介して取り付けられている。

【0016】ペルチェ素子はP型半導体とN型半導体とが交互に金属板を介して接続されて構成されており、電流の流れる方向により接続部が加熱または冷却されるので、ペルチェ素子に印加する電圧または電流を制御することにより半導体レーザ素子20a、20bの発振波長を安定化することができる。

【0017】ビームスプリッタ23は一般にハーフミラーで構成されており、ハーフミラーに所定の角度で入射された光ビームを反射光と透過光との2つに分割する。なお、ビームスプリッタ23のかわりにファイバカップラを用いてもよい。半導体レーザ素子20aから出射し光路L₁を通るレーザ光は、その一部がビームスプリッタ23を透過し、測定用セル25に入射するとともに、他の一部がビームスプリッタ23で反射して参照用セル22に入射する。半導体レーザ素子20bから出射されて光路L₂を通るレーザ光も同様に、その一部がビームスプリッタ23で反射して、測定用セル25に入射するとともに、他の一部がビームスプリッタ23を透過して参照用セル22に入射する。

【0018】半導体レーザ素子20a、20bと、参照用セル22と、測定用セル25とは、半導体レーザ素子20aから出射されてビームスプリッタ23を透過したレーザ光の光路L₁と、半導体レーザ素子20bから出射し、ビームスプリッタ23で反射したレーザ光の光路L₃とが一致するように配置され、半導体レーザ素子2

10

20

30

40

50

0 bから出射されてビームスプリッタ23を透過したレーザー光の光路L₁と、半導体レーザー20 aから出射されビームスプリッタ23で反射したレーザー光の光路L₂とが一致するように配置されている。このため光路L₁、L₂上では半導体レーザー素子20 aから出射したレーザー光と半導体レーザー素子20 bから出射したレーザー光とが混合されることになるのでビームスプリッタ23は混合手段として機能する。

【0019】光検出器24、26は入射したレーザー光を電気信号に変換する素子であり、たとえばフォトダイオードが用いられるが、これに限定されずフォトトランジスタを用いてもよい。

【0020】¹³CO₂用波長制御装置21 aは、光検出器24からの出力成分から半導体レーザー素子20 aの波長をモニタし、発振波長を安定化するため半導体レーザー素子20 aに取り付けられたペルチェ素子の温度が所定の温度になるように温度調整を行うとともに半導体レーザー素子21 aの駆動電流を周波数f₁で変調する。¹³CO₂用波長制御装置21 bも同様に、半導体レーザー素子20 bに取り付けられたペルチェ素子の温度が所定の温度になるように半導体レーザー素子20 bの温度調整を行うとともに半導体レーザー素子20 bの駆動電流を周波数f₂で変調する。

【0021】¹³CO₂検出装置27 aは、基本波位相敏感検波信号（測定用セル25を透過したレーザー光の強度に比例する）を出力する位相敏感検波器と、2倍波位相敏感検波信号（測定用セル25を透過したレーザー光の強度および測定用セル25に含まれる二酸化炭素¹³CO₂の濃度に比例する）を出力する位相敏感検波器と、割算器とを有しており、2倍波位相敏感検波信号の値を基本波位相敏感検波信号の値で割り算することにより二酸化炭素¹³CO₂の濃度を出力する。

【0022】¹³CO₂検出装置27 bは、¹²CO₂検出装置27 aと同様に基本波位相敏感検波信号を出力する位相敏感検波器と、2倍波位相敏感検波信号を出力する位相敏感検波器と、割算器とを有しており、2倍波位相敏感検波信号の値を基本波位相敏感検波信号の値で割り算することにより二酸化炭素¹³CO₂の濃度を出力する。

【0023】割算器28は、¹³CO₂検出装置27 bの出力（二酸化炭素¹³CO₂の濃度）の値と、¹²CO₂検出装置27 a（二酸化炭素¹²CO₂の濃度）の値とから濃度比（前述の二酸化炭素¹³CO₂の濃度を二酸化炭素¹²CO₂の濃度と二酸化炭素¹³CO₂の濃度との和で割り算した値）を算出し、記録計29は割算器28の結果を記録する。

【0024】なお、半導体レーザー素子20 a、20 bの変調周波数f₁、f₂はその最小公倍数が大きい方が測定精度が向上することが知られているので、たとえば二酸化炭素¹³CO₂用の半導体レーザー素子20 aの変調周

波数f₁を51 KHzに、二酸化炭素¹³CO₂用の半導体レーザー素子20 bの変調周波数f₂を49 KHzに選んだ。変調周波数は互いに整数倍でなければ他の周波数を選んでもよい。

【0025】次に上記構成のガス測定装置の動作およびバクテリアの有無の判定について説明する。

【0026】まず¹³CO₂用波長制御装置21 aと¹³CO₂用波長制御装置21 bとを駆動する。半導体レーザー素子20 aは二酸化炭素¹³CO₂の吸収波長に等しい波長で励起するとともに周波数51 KHzで変調され、半導体レーザー素子20 bは二酸化炭素¹³CO₂の吸収波長に等しい波長で励起するとともに周波数49 KHzで変調される。その結果、各半導体レーザー素子20 a、20 bからは所定のバイアス電流を中心として所定の周波数で変調されたレーザー光が発振される。

【0027】こうして発振された2つのレーザー光のうち、半導体レーザー素子20 aから出射されビームスプリッタ23を透過したレーザー光と、半導体レーザー素子20 bから出射されビームスプリッタ23で反射したレーザー光との混合光は、参照用セル22を通過した後光検出器24で電気信号に変換される。光検出器24より得られる出力信号はそれぞれ波長制御装置21 a、21 bに入力されるが、¹³CO₂用波長制御装置21 aにおいては周波数51 KHzの変調波だけについて信号処理が行われてペルチェ素子の電圧が制御され、半導体レーザー素子20 aの温度が制御されるので二酸化炭素¹³CO₂の吸収波長に発振波長が安定化される。これに対して¹³CO₂用波長制御装置21 bにおいては周波数49 KHzの変調波だけについて信号処理が行われてペルチェ素子の電圧が制御され、半導体レーザー素子20 bの温度が制御される。波長制御装置21 a、21 bは位相敏感検波器、積分器、ペルチェ素子用電源などで構成されており、光検出器24から得られた出力信号はそれぞれ変調周波数49 KHz、51 KHzについての基本波の位相敏感検波信号を求め、その値がゼロとなるように半導体レーザー素子20 a、20 bの温度を制御する。これにより半導体レーザー素子20 a、20 bの発振波長はそれぞれ二酸化炭素¹³CO₂、二酸化炭素¹²CO₂の吸収線の中心に同時に安定化される。

【0028】一方、半導体レーザー素子20 aから出射されてビームスプリッタ23を透過したレーザー光と、半導体レーザー素子20 bから出射されてビームスプリッタ23で反射したレーザー光との混合光は測定用セル25を透過した後光検出器26で電気信号に変換され、¹³CO₂検出装置27 aおよび¹³CO₂用検出装置27 bに入力される。¹³CO₂検出装置27 aは二酸化炭素¹³CO₂の濃度に対応する信号を出力し、¹³CO₂検出装置27 bは、二酸化炭素¹³CO₂の濃度に対応する信号を出力し、割算器28は二酸化炭素¹³CO₂の濃度に対応する信号の値と二酸化炭素¹²CO₂の濃度に対応する信号の

値とから濃度比を求め、記録計29はこの濃度比を記録する。

【0029】これにより患者の体内に胃炎の原因となる細菌が測定用セル25内の呼気中に存在しない場合には濃度比は約0.011と変化しないが、細菌が測定用セル25内の呼気中に存在する場合には濃度比が約0.015～0.02に増加するので細菌の有無が判定される。

【0030】このように本実施例によれば、周波数 f_1 で変調された半導体レーザ素子20aのレーザ光と、周波数 f_2 とは異なる周波数 f_3 で変調された半導体レーザ素子20bのレーザ光とをビームスプリッタ23で混合し、濃度比を測定すべき2種類のガスと同一種類のガスが封入された参照用セル22内のガスを透過させた後光検出器24で受光し、 $^{12}\text{CO}_2$ 用波長制御装置21aで周波数 f_1 に対応したレーザ光の発振波長を安定化し、 $^{13}\text{CO}_2$ 用波長制御装置21bで周波数 f_2 に対応したレーザ光の発振波長を安定化するとともに、濃度比を測定すべき2種類のガスを含むガスを一時的に収容する測定用セル25内のガスを透過させた後光検出器26で受光し、 $^{12}\text{CO}_2$ 検出装置27aで二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度を検出し、 $^{13}\text{CO}_2$ 検出装置27bで二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ の濃度を検出し、割算器28により $^{13}\text{CO}_2$ 検出装置27bの出力値を $^{12}\text{CO}_2$ 検出装置27aの出力値との和で割り算して濃度比を求めることにより、従来の赤外線分光器のように2ペン記録計4のグラフを比較して濃度比を求める煩わしさがなく、冷却機構を設けることなく簡潔な構成で2種類のガスの濃度比を正確に測定することができる。

【0031】本実施例では濃度比を求める2種類のガスとして二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ と、その同位体である二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ とを例示したが、これに限定されず、他のガスについても同様に濃度比の測定ができることはもちろんである。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように本発明においては、発振波長および変調周波数が異なる2つの半導体レーザから出射するレーザ光を混合し、濃度比を測定すべき2種類のガスと同一種類のガスが封入された参照用セルを透過したレーザ光を第1の受光手段により受光し、第1の受光手段の出力から前記変調周波数に等しい周波数成分を検出し、変調周波数成分に基づいて各半導体レーザの波長をそれぞれ安定化し、混合手段により混合された後濃度比を測定すべき2種類のガスを含むガスが一時的に収容された測定用セルを透過したレーザ光を第2の受光手段により受光し、第2の受光手段の出力から2種類のガスの濃度を2つの検出装置により検出し、2つの検出装置の出力の一方の値を2つの検出装置の出力の値の和で割り算することにより濃度比を算出することができるので、従来の赤外線分光器のように2ペン記録計のグラフを比較して濃度比を求める煩わしさがなく、冷却機構を用いずに簡潔な構成で2種類のガスの濃度比を正確に測定することができる。

【図面の簡単な説明】

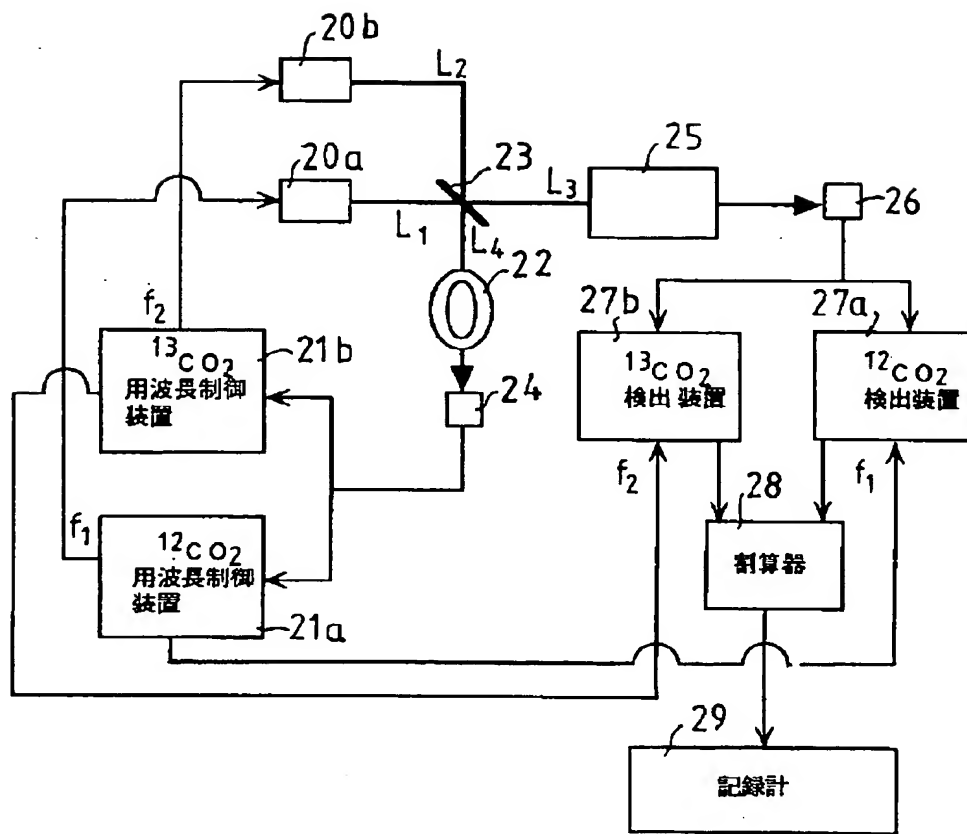
【図1】本発明によるガス測定装置の一実施例の概略構成図である。

【図2】従来の赤外線分光器の概略構成図である。

【符号の説明】

20a、20b 半導体レーザ素子
21a $^{12}\text{CO}_2$ 用波長制御装置
21b $^{13}\text{CO}_2$ 用波長制御装置
22 参照用セル
23 ビームスプリッタ
24、26 光検出器
25 測定用セル
27a $^{12}\text{CO}_2$ 検出装置
27b $^{13}\text{CO}_2$ 検出装置
28 割算器
29 記録計

【図1】



【図2】

